? s pn=de 19929475 2 PN=DE 19929475 ? t s8/3, ab, ls/all >>>Some display codes not found in file 351: LS >>>Some display codes not found in file 345: AB (Item 1 from file: 351) 8/3,AB,LS/1 DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv. 013719387 WPI Acc No: 2001-203617/ 200121 XRAM Acc No: C01-060639 Stable cosmetic or dermatological water-in-oil emulsions for skin protection, containing polar ultraviolet filter and/or polar oil component and modified layered silicate as stabilizer Patent Assignee: BEIERSDORF AG (BEIE Inventor: GERS-BARLAG H; GRUNDT W; MUELLER A Number of Countries: 025 Number of Patents: 002 Patent Family: Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week A1 20001228 DE 1029475 DE 19929475 19990626 200121 B Α EP 1075834 A2 20010214 EP 2000112994 20000621 Priority Applications (No Type Date): DE 1029475 A 19990626 Patent Details: Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes DE 19929475 A1 13 A61K-007/00 EP 1075834 A2 G A61K-007/48 Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI Abstract (Basic): DE 19929475 A1 Abstract (Basic):

NOVELTY - Cosmetic or dermatological water-in-oil (W/O) emulsions contain (A) at least one modified layered silicate and (B) at least one polar ultraviolet (UV) filter and/or polar oil component.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for the use of (A) for obtaining stability in or increasing stability of W/O emulsions, specifically those containing (B).

USE - The compositions are useful for protecting human skin against UV-induced damage, e.g. sunburn.

ADVANTAGE - Addition of (A) provides emulsions which are storage-stable for long periods, even at high polar component contents and in presence of little or no titanium dioxide. The emulsions are well tolerated by the skin.

pp; 13 DwgNo 0/0

8/3,AB,LS/2 (Item 1 from file: 345) DIALOG(R) File 345: Inpadoc/Fam. & Legal Stat (c) 2004 EPO. All rts. reserv.

Acc no: 16499795

Basic Patent (No, Kind, Date): DE 19929475 A1 20001228

<No. of Patents: 003>

Kosmetische und dermatologische W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an



## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# © OffenlegungsschriftDE 199 29 475 A 1

(f) Int. Cl.<sup>7</sup>: **A 61 K 7/00** A 61 K 7/48



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

- ② Aktenzeichen:
- 199 29 475.5
- 2 Anmeldetag:
- 26. 6. 1999
- 43 Offenlegungstag:
- 28. 12. 2000

(7) Anmelder:

Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

② Erfinder:

Gers-Barlag, Heinrich, Dr., 25495 Kummerfeld, DE; Müller, Anja, 23843 Rümpel, DE; Grundt, Wiebke, 21244 Buchholz, DE

(55) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

US 56 20 680 US 49 70 216 US 49 63 527 US 48 47 267 US 46 03 046 WO 96 28 316 A1

#### Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (A) Kosmetische und dermatologische W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an modifizierten Schichtsilikaten
  - Kosmetische oder dermatologische W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an mindestens einem modifizierten Schichtsilikat und mindestens einer polaren UV-Filtersubstanz und/oder einer polaren Ölkomponente und Verwendung von mindestens einem modifizierten Schichtsilikat zum Erzielen oder Erhöhen der Stabilität von W/O-Emulsionen.

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und dermatologische W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an modifizierten Schichtsilikaten. In einer vorteilhaften Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Anwendung, welche es erlaubt, die Stabilität von W/O-Emulsionen zu steigern.

Unter Emulsionen versteht man im allgemeinen heterogene Systeme, die aus zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten bestehen, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. In einer Emulsion ist eine der beiden Flüssigkeiten in Form feinster Tröpfehen in der anderen Flüssigkeit dispergiert.

Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfehen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird.

Kosmetische Emulsionen bestehen aus mindestens einer Fettphase (beispielsweise natürliche und mineralische Öle, Fettalkohole, Fettsäureester usw.) und mindestens einer Wasserphase (z. B. Wasser, Glycerin, Sorbit, Glykole usw.), die mit Hilfe von Emulgatoren fein ineinander verteilt werden. Um eine dauerhafte Dispergierung zu erreichen, ist der Zusatz einer grenzflächenaktiven Substanz notwendig. Sie bildet an der Phasengrenze Öl/Wasser Grenzflächenfilme aus, wodurch dem irreversiblen Zusammenfließen der Tröpfchen entgegengewirkt wird. Zur Stabilisierung von Emulsionen werden häufig auch Emulgatorgemische verwendet.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet sind Emulsionen grundsätzlich instabile Systeme. Dennoch gelingt es, kosmetische Emulsionen von jahrelanger Stabilität herzustellen. Eine Instabilität der Emulsion äußert sich im Brechen oder Aufrahmen der Emulsion, d. h. in der Ausbildung zweier oder mehrerer Schichten, in die die Wasser- und Fettphase unter Einschluß des jeweiligen Emulgators separieren. Eine Emulsion wird dann instabil, wenn sich die feindispergierten Teilchen wieder zu größeren Aggregaten zusammenballen und die sich berührenden Tröpfehen zusammenfließen. Dieser Vorgang wird auch als Koaleszenz bezeichnet. Dies führt bei einer W/O-Emulsion letztlich zu einer am Boden abgesetzten wäßrigen Schicht (Sedimentation).

Der Stand der Technik kennt mehrere wesentliche Faktoren, die einen positiven Einfluß auf die Stabilität von W/O-Emulsionen haben:

- 1. feinste Verteilung der Phasen ineinander:
- Je feiner die eine Phase in der anderen verteilt ist, je kleiner damit die dispergierten Teilchen sind, umso stabiler ist die Emulsion.
- 2. möglichst geringer Unterschied in der Dichte der beiden Phasen,
- 3. eine viskose äußere Phase,

30

4. ein ausgewogenes Phasenvolumenverhältnis.

Einfache Emulsionen lassen sich mit modernen Emulgatoren durchaus stabil formulieren. Sind aber größere Mengen schwierig zu emulgierender Fette und Öle, lösungsmittelhaltige Wirkstoffe, Pigmente oder ähnliche unlösliche Zusätze Bestandteil der Emulsion, dann sind Stabilisatoren nahezu unumgänglich. Dies gilt insbesondere für W/O-Emulsionen.

Disperse Zubereitungen vom Typ der Emulsionen spielen in den verschiedensten Bereichen der Kosmetikindustrie eine herausragende Rolle. So handelt es sich beispielsweise bei Hautpflegemitteln und Dermatika überwiegend um komplexe emulsionsförmige Präparate, deren Formulierung, Herstellung und Prüfung umfassende Kenntnisse verlangen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, kosmetische oder dermatologische W/O-Emulsionen zur Verfügung zu stellen, welche einfach zu formulieren sind und dabei eine hohe Stabilität aufweisen.

Die Haut ist das größte Organ des Menschen. Unter ihren vielen Funktionen (beispielsweise zur Wärmeregulation und als Sinnesorgan) ist die Barrierefunktion, die das Austrocknen der Haut (und damit letztlich des gesamten Organismus) verhindert, die wohl wichtigste. Gleichzeitig wirkt die Haut als Schutzeinrichtung gegen das Eindringen und die Aufnahme von außen kommender Stoffe. Bewirkt wird diese Barrierefunktion durch die Epidermis, welche als äußerste Schicht die eigentliche Schutzhülle gegenüber der Umwelt bildet.

Kosmetische Zubereitungen werden im wesentlichen zur Hautpflege benutzt. Hautpflege im kosmetischen Sinn ist in erster Linie, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z. B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z. B. Wasser, Lipide, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird. Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliches Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. In Abhängigkeit von ihrer jeweiligen Wellenlänge haben die Strahlen verschiedene Wirkungen auf das Organ Haut: Während die sogenannte UV-C-Strahlung mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist, keine physiologische Bedeutung hat, verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UV-B-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen. Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben. UV-A-Strahlung ist im Hinblick auf die Auslösung photodynamischer, speziell phototoxischer Reaktionen und chronischer Veränderungen der Haut noch weitaus gefährlicher als UV-B-Strahlung. Auch kann der schädigende Einfluß der UV-B-Strahlung durch UV-A-Strahlung zusätzlich verstärkt werden.

Zum Schutz gegen UV-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen (UV-Filtersubstanzen) bekannt, bei denen es sich zumeist um polare Verbindungen handelt.

Kosmetische Lichtschutzmittel sollen, in dünner Schicht auf die Haut aufgetragen, diese vor den negativen Auswir-

kungen der Sonnenstrahlen schützen. UV-Filtersubstanzen absorbieren unerwünschte UV-Strahlung bzw. Teile der UV-Strahlung in der Schutzschicht des Sonnenschutzmittels auf der Haut.

Allerdings ist die Stabilität von W/O-Emulsionen mit polaren UV-Filtersubstanzen bzw. mit polaren Bestandteilen, welche zur Lösung von als Feststoff vorliegenden UV-Filtersubstanzen beitragen sollen, ohne den Zusatz von Titandioxid und/oder Zinkoxid als Stabilisator im allgemeinen unzureichend. Phasentrennungen und Ausölungen erfolgen bei den Zubereitungen des Standes der Technik häufig bereits nach einer sehr kurzen Lagerzeit. So sind beispielsweise W/O-Emulsionen, welche weniger als 10 Gew.-% unpolare Öle (bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen) enthalten, im allgemeinen ohne Zusatz weiterer Stabilisatoren nicht stabil. Eine hohe Polarität der Ölphase ist aber bei Sonnenschutzformulierungen durchaus erwünscht, da ansonsten die (polaren) UV-Filtersubstanzen auskristallisieren könnten und ein ausreichender Lichtschutzfaktor dann nicht erreicht wird.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den Nachteilen des Standes der Technik abzuhelfen und W/O-Emulsionen zur Verfügung zu stellen, welche auch bei einem hohen Gehalt an polaren Bestandteilen über einen langen Zeitraum lagerfähig und stabil sind.

Ferner war es Aufgabe der Erfindung, kosmetische und dermatologische Grundlagen für kosmetische und dermatologische Zubereitungen zur Verfügung gestellt werden, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

Es war indes überraschend und für den Fachmann in keiner Weise vorauszusehen, daß kosmetische oder dermatologische W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an mindestens einem modifizierten Schichtsilikat und mindestens einer polaren UV-Filtersubstanz und/oder einer polaren Ölkomponente den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen würden.

Polare Ölkomponenten sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Ölkomponenten, deren Grenzflächenspannung gegen Wasser (bestimmbar mit einem Ringtensiometer der Fa. Krüss, Ringtensiometer K10) kleiner als 35 mN/m (Milli-Newton pro Meter) ist. Unpolare Ölkomponenten sind dementsprechend solche, deren Grenzflächenspannung gegen Wasser (bestimmbar mit einem Ringtensiometer der Fa. Krüss, Ringtensiometer K10) größer als 35 mN/m ist.

Es war insbesondere für den Fachmann nicht vorauszusehen gewesen, daß erfindungsgemäße Zubereitungen auch ohne den Zusatz von Titandioxid als Stabilisator bei einem hohen Gehalt an UV-Filtern (wie z. B. symmetrisch oder unsymmetrisch substituierte Triazinderivate und/oder Benzotriazole) und/oder polaren Ölkomponenten und einem dementsprechend niedrigen Gehalt an unpolaren Ölen eine hervorragende Stabilität gegenüber Zerfall in Öl- und Wasserphasen aufweisen würden. Insbesondere erstaunlich ist beispielsweise, daß titandioxidfreie, erfindungsgemäße W/O-Emulsionen, die weniger als 5 Gew.-% unpolare Öle enthalten (bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen), trotzdem stabil sind.

Erfindungsgemäß ist daher weiterhin auch die Verwendung von mindestens einem modifizierten Schichtsilikat zum Erzielen oder Erhöhen der Stabilität von W/O-Emulsionen, insbesondere zum Erzielen oder Erhöhen der Stabilität von W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an polaren Ölkomponenten und/oder UV-Filtern, ganz besonders zum Erzielen oder Erhöhen der Stabilität von W/O-Emulsionen, welche weniger als 2 Gew.-% Titandioxid enthalten, mit einem Gehalt an polaren Ölkomponenten und/oder UV-Filtern.

#### Modifizierte Schichtsilikate

Silikate sind Salze und Ester (Kieselsäureester) der Orthokieselsäure [Si(OH)4] und deren Kondensationsprodukte. Die Silikate sind nicht nur die artenreichste Klasse der Mineralien, sondern auch geologisch und technisch außerordentlich wichtig. Über 80% der Erdkruste bestehen aus Silikaten. Schichtsilikate (Phyllosilikate, Blattsilikate) sind (idealerweise) Silikat-Strukturen mit zweidimensional unendlichen Schichten aus [SiO4]<sup>4-</sup>-Tetraedern, wobei jedes Tetraeder über 3 Brücken-Sauerstoffe mit Nachbar-Tetraedern verbunden ist.

Chemische Formeln lassen sich für Schichtsilikate nur angenähert aufstellen, da sie ein großes Ionenaustausch-Vermögen besitzen und Silizium gegen Aluminium und dieses wiederum gegen Magnesium, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn und dergleichen ausgetauscht werden kann. Die daraus möglicherweise resultierende negative Ladung der Schichten wird in der Regel durch Kationen, insbesondere durch Na<sup>+</sup> und Ca<sup>2+</sup> in Zwischenschicht-Positionen ausgeglichen.

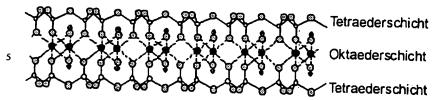
Schichtsilikate können durch reversible Einlagerung von Wasser (in der 2- bis 7fachen Menge) und anderen Substanzen wie z. B. Alkoholen, Glykolen und dergleichen mehr aufquellen. Ihre Verwendung als Verdickungsmittel in kosmetischen Mitteln ist dementsprechend an sich bekannt. Allerdings konnte der Stand der Technik nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen.

Vorteilhafte Schichtsilikate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise solche, deren größte Ausdehnungsrichtung im unmodifizierten und ungequollenen Zustand im Mittel eine Länge von weniger als 10 µm hat. Beispielsweise können die mittleren Ausdehnungen der verwendeten modifizierten Schichtsilikatpartikel bei 1000 nm × 100 nm × 1 nm und darunter liegen. Die effektive Größe der modifizierten Schichtsilikatpartikel in einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung hängt selbstverständlich von der Menge an eingelagerten Substanzen ab.

Vorteilhafte modifizierte Schichtsilikate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise modifizierte Smektite (Smectite).

Smektite sind stets sehr feinkörnige (meist < 2 mm), überwiegend als lamellenförmige, moosartige oder kugelförmige Aggregate vorkommende Dreischicht-Tonminerale (2:1-Schichtsilikate), in denen eine zentrale Schicht aus oktaedrisch koordinierten Kationen sandwichartig von 2 Schichten aus [(Si,Al)O<sub>4</sub>]-Tetraedern umgeben ist. Smektite werden idealisiert durch die folgende Strukturformel beschrieben, worin weiß ausgefüllte Kreise Silizium- und/oder Aluminiumatome, hellgrau ausgefüllte Kreise Sauerstoffatome, dunkelgrau ausgefüllte Kreise Wasserstoffatome und schwarz ausgefüllte Kreise Aluminium-, Magnesium-, Eisenatome und/oder weitere Austauschkationen darstellen:

65



Vorteilhafte modifizierte Smektite sind z. B. modifizierte Montmorillonite. Montmorillonite werden durch die angenäherte chemische Formel Al<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>/Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] · n H<sub>2</sub>O bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4 SiO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O · n H<sub>2</sub>O beschrieben und stellen zu den dioktaedrischen Smektiten gehörende Tonmineralien dar.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner beispielsweise modifizierte Hektorite. Hektorite gehören zu den Smektiten und haben die angenäherte chemische Formei M<sup>+</sup>0,3(Mg<sub>2,7</sub>Li<sub>0,3</sub>)[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>], worin M<sup>+</sup> meist Na<sup>+</sup> darstellt.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner modifizierte Bentonite. Bentonite sind Tone und Gesteine, die Smektite, vor allem Montmorillonit, als Hauptminerale enthalten. Die "Roh"-Bentonite sind entweder Calcium-Bentonite (in Großbritannien als Fuller-Erden bezeichnet) oder Natrium-Bentonite (auch: Wyoming-Bentonite).

Modifizierte Schichtsilikate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Schichtsilikate, insbesondere die bereits genannten Schichtsilikattypen, deren Organophilie (auch: Lipophilie) – beispielsweise durch Umsetzung mit quarternären Ammonium-Verbindungen – erhöht wurde. Solche Schichtsilikate werden auch als organophile Schichtsilikate bezeichnet.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sogenannte Bentone, d. h. organische Derivate von Montmorilloniten (bzw. Bentoniten) und/oder Hectoriten, die durch Ionenaustausch-Reaktionen mit Alkylammonium-Basen hergestellt werden.

Vorteilhafte modifizierte Schichtsilikate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise durch Umsetzung von Schichtsilikaten mit Quaternium-18 erhältlich. Quaternium-18 ist eine Mischung von quaternären Ammoniumchloridsalzen, welche durch die folgende Strukturformel beschrieben werden:

worin

25

30

35

die Reste R<sup>1</sup> unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe Methyl und hydrierte Talgreste mit einer Kettenlänge von 12 bis 20 Kohlenstoffatomen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Stearalkoniumhektorit, ein Reaktionsprodukt aus Hektorit und Stearalkoniumchlorid (Benzyldimethylstearylammoniumchlorid), und Quaternium-18 Hektorit, ein Reaktionsprodukt aus Hektorit und Quaternium-18, welche z.B. unter den Handelsbezeichnungen Bentone 27 und Bentone 38 bei Nordmann & Rassmann erhältlich sind.

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren modifizierten Schichtsilikaten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,05 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

#### Emulgatoren

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Emulgatoren der allgemeinen Strukturformel I

$$A \longrightarrow O \left( \begin{array}{ccc} CH - X - CH - O \\ R^1 & R^2 \end{array} \right) A$$

worin

a eine Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 60, insbesondere 2 bis 40 darstellt, R¹ und R² unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe H und Methyl, X eine Einfachbindung darstellt oder die Gruppe

65

R³ gewählt wird aus der Gruppe H und verzweigte und unverzweigte, gesättigte und ungesättigte Alkyl- und Acylreste mit 1-20 Kohlenstoffatomen und

5

A und A' gleiche oder verschiedene organische Reste darstellen, gewählt aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten, gesättigten und ungesättigten Alkyl-, Acyl- und Hydroxyacylreste mit 10–30 Kohlenstoffatomen sowie ferner aus der Gruppe der über Esterfunktionen nach dem Schema

miteinander verbundenen Hydroxyacylgruppen, wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R" gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann.

A, A', R¹ und R² können im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhaft Wasserstoffatome darstellen, werden aber ebenfalls vorteilhaft aus der Gruppe Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Isopropyl-, Myristoyl-, Palmitoyl-, Stearoyl-, Isostearoyl- und Eicosoyl- gewählt sowie aus der Gruppe, die gebildet wird durch Substanzen der chemischen Strukturen

wobei n Zahlen von 10 bis 20 annimmt, bzw.

wobei m Zahlen von 9 bis 19 annimmt.

Als vorteilhaft haben sich ebenfalls Emulgatoren erwiesen, welche Monoglycerinester, Diglycerinester, Triglycerinester bzw. Tetraglycerinester darstellen und beispielsweise Monoester der Isostearinsäure sind. Insbesondere vorteilhaft ist das Tetraglycerinmonoisostearat, welches analog zur CTFA-Nomenklatur auch Polyglyceryl-4-Isostearat genannt wird.

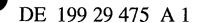
Solche Isostearinsäureester sind beispielsweise erhältlich unter der Produktbezeichnung "Isolan GI 34" bei der Th. Goldschmidt AG.

Als besonders vorteilhaft haben sich ferner Emulgatoren erwiesen, welche einen Monoglycerinester, Diglycerinester, Triglycerinester bzw. Tetraglycerinester darstellen und Diester der Isostearinsäure sind, insbesondere bevorzugt ist das Triglycerindiisostearat, welches analog zur CTFA-Nomenklatur auch Polyglyceryl-3-Diisostearat genannt wird.

Solche Isostearinsäureester sind beispielsweise erhältlich unter der Produktbezeichnung "Lameform TGI" der Gesellschaft Henkel KGaA.

Als besonders vorteilhaft haben sich ferner Emulgatoren erwiesen, für welche die Polyesterreste voh der Hydroxystearinsäure abgeleitet sind, insbesondere vorteilhaft das "Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat", welches unter den Registriernummern 156531-21-4 bzw. 144470-58-6 in den "Chemical Abstracts" abgelegt ist und welches beispielsweise unter der Warenbezeichnung DEHYMULS® PGPH von der Henkel KGaA erhältlich ist.

Es ist ganz besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn einer der Emulgatoren PEG-30-Dipolyhydroxystearat ist, welches von der Gesellschaft ICI Surfactants unter der Warenbezeichnung ARLACEL® P135 verkauft wird.



Erfindungsgemäß vorteilhaft sind ferner Siliconemulgatoren, beispielsweise solche, welche aus der Gruppe der Alkylmethiconcopolyole und/oder Alkyl-Dimethiconcopolyole gewählt werden, insbesondere aus der Gruppe der Verbindungen, welche gekennzeichnet sind durch die folgende chemische Struktur:

bei welcher X und Y unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe H sowie der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen, Acylgruppen und Alkoxygruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, p eine Zahl von 0 bis 200 darstellt, q eine Zahl von 1 bis 40 darstellt und r eine Zahl von 1 bis 100 darstellt.

Ein Beispiel für im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhafte Emulgatoren ist das Cetyl Dimethiconcopolyol, welches von der Gesellschaft Th. Goldschmidt AG unter der Warenbezeichnung ABIL® EM 90 verkauft wird. Ein weiteres Beispiel für im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhafte Emulgatoren ist das Cyclomethicon Dimethiconcopolyol, welches von der Gesellschaft Th. Goldschmidt AG unter der Warenbezeichnung ABIL® EM 97 verkauft wird.

Weiterhin hat sich als ganz besonders vorteilhaft der Emulgator Laurylmethiconcopolyol herausgestellt, welcher unter der Warenbezeichnung Dow Corning® 5200 Formulation Aid von der Gesellschaft Dow Corning Ltd. erhältlich ist.

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Emulgatoren in den erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,5–10,0 Gew.-%, bevorzugt 3,0–8,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Voraussetzung für die Verwendbarkeit der oben beschriebenen Emulgatoren für die erfindungsgemäßen Zwecke ist natürlich die kosmetische bzw. dermatologische Unbedenklichkeit der zugrundeliegenden Substanzen.

#### Ölphase

Die Ölphase der erfindungsgemäßen W/O-Emulsionen wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der polaren Öle, beispielsweise aus der Gruppe der Lecithine und der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, wie z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Rizinusöl, Weizenkeimöl, Traubenkernöl, Distelöl, Nachtkerzenöl, Macadamianußöl und dergleichen mehr.

Weitere vorteilhafte polare Ölkomponenten können im Sinne der vorliegenden Erfindung ferner gewählt werden aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen sowie aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropylstearat, Isopropylstearat, Isopropylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, wie z. B. Jojobaöl.

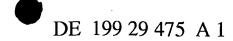
Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn die Ölphase der erfindungsgemäßen W/O-Emulsionen einen Gehalt an  $C_{12-15}$ -Alkylbenzoat aufweist oder vollständig aus diesem besteht.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Ferner kann die Ölphase der erfindungsgemäßen W/O-Emulsionen, wenngleich nicht zwingend, ebenfalls vorteilhaft auch unpolare Öle enthalten, beispielsweise solche, welche gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, insbesondere Vaseline (Petrolatum), Paraffinöl, Squalan und Squalen, Polyolefine und hydrogenierte Polyisobutene. Unter den Polyolefinen sind Polydecene die bevorzugten Substanzen.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Polydimethylsiloxan, Polydimethylsiloxan).



#### Kosmetische oder dermatologische Hilfs- und Zusatzstoffe

Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, oder auch der Typen ETD (Easy-to-disperse) 2001, 2020, 2050, jeweils einzeln oder in beliebigen Kombinationen untereinander.

Besonders vorteilhafte Zubereitungen werden ferner erhalten, wenn als Zusatz- oder Wirkstoffe Antioxidantien eingesetzt werden. Erfindungsgemäß enthalten die Zubereitungen vorteilhaft eines oder mehrere Antioxidantien. Als günstige, aber dennoch fakultativ zu verwendende Antioxidantien können alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

15

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. α-Carotin, β-Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ-Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis μmol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α-Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α-Hydroxysäuren (z. B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Übichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A-palmitat) sowie Konyferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Ferulasäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung können öllösliche Antioxidantien eingesetzt werden. Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen. Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Es ist dem Fachmann natürlich bekannt, daß kosmetische Zubereitungen zumeist nicht ohne die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe denkbar sind. Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können dementsprechend ferner kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, beispielsweise Konsistenzgeber, Stabilisatoren, Füllstoffe, Konservierungsmittel, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, entzündungshemmende Substanzen, zusätzliche Wirkstoffe wie Vitamine oder Proteine, Lichtschutzmittel, Insektenrepellentien, Bakterizide, Viruzide, Wasser, Salze, antimikrobiell, proteolytisch oder keratolytisch wirksame Substanzen, Medikamente oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, organische Lösungsmittel oder auch weitere Elektrolyte.

Letztere können beispielsweise gewählt werden aus der Gruppe der Salze mit folgenden Anionen: Chloride, ferner anorganische Oxo-Element-Anionen, von diesen insbesondere Sulfate, Carbonate, Phosphate, Borate und Aluminate. Auch auf organischen Anionen basierende Elektrolyte sind vorteilhaft, z. B. Lactate, Acetate, Benzoate, Propionate, Tartrate, Citrate, Aminosäuren, Ethylendiamintetraessigsäure und deren Salze und andere mehr. Als Kationen der Salze werden bevorzugt Ammonium,- Alkylammonium,- Alkylammonium,- Erdalkalimetall,- Magnesium-, Eisen- bzw. Zinkionen verwendet. Es bedarf an sich keiner Erwähnung, daß in Kosmetika nur physiologisch unbedenkliche Elektrolyte verwendet werden sollten. Besonders bevorzugt sind Kaliumchlorid, Kochsalz, Magnesiumsulfat, Zinksulfat und Mischungen daraus.

Mutatis mutandis gelten entsprechende Anforderungen an die Formulierung medizinischer Zubereitungen.

Die erfindungsgemäßen W/O-Emulsionen können als Grundlage für kosmetische oder dermatologische Formulierungen dienen. Diese können wie üblich zusammengesetzt sein und beispielsweise zur Behandlung und der Pflege der Haut und/oder der Haare, als Lippenpflegeprodukt, als Deoprodukt und als Schmink- bzw. Abschminkprodukt in der dekorativen Kosmetik oder als Lichtschutzpräparat dienen. Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika oder Dermatika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare

in ausreichender Menge aufgebracht.

Entsprechend können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcrème, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcrème, Tages- oder Nachtcrème usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

Günstig sind auch solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zusätzlich mindestens eine UV-A-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UV-B-Filtersubstanz. Solche Formulierungen können, obgleich nicht notwendig, gegebenenfalls auch ein oder mehrere anorganische Pigmente als UV-Filtersubstanzen enthalten.

Bevorzugt sind anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen enthalten, insbesondere der Oxide des Titans (TiO<sub>2</sub>), Zinks (ZnO), Eisens (z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zirkoniums (ZrO<sub>2</sub>), Siliciums (SiO<sub>2</sub>), Mangans (z. B. MnO), Aluminiums (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Cers (z. B. Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden.

Auch ein zusätzlicher Gehalt an stabilisierend wirkenden Titandioxid- und/oder Zinkoxidpartikeln kann selbstverständlich vorteilhaft sein, ist aber im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht notwendig.

Es ist auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden z. B. in Tagescremes gewöhnlich UV-A-bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.

Auch stellen UV-Schutzsubstanzen, ebenso wie Antioxidantien und, gewünschtenfalls, Konservierungsstoffe, einen wirksamen Schutz der Zubereitungen selbst gegen Verderb dar.

Vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen, die UV-Strahlung im UV-B-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 15,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

Vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Dibenzoylmethanderivate, insbesondere das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (CAS-Nr. 70356-09-1), welches von Givaudan unter der Marke Parsol® 1789 und von Merck unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 verkauft wird.

Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind die Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure:

und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz, sowie das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entprechenden 10-Sulfato-Verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird und sich durch die folgende Struktur auszeichnet:

Vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner sogenannte Breitbandfilter, d. h. Filtersubstanzen, die sowohl UV-A- als auch UV-B-Strahlung absorbieren.

Vorteilhafte Breitbandfilter und/oder UV-B-Filtersubstanzen sind beispielsweise Bis-Resorcinyltriazinderivate mit der folgenden Struktur:

65

$$R^{2}$$

OH

N

OH

N

OH

OH

O-R<sup>3</sup>

wobei R¹, R² und R³ unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bzw. ein einzelnes Wasserstoffatom darstellen. Insbesondere bevorzugt sind das 2,4-Bis-{[4-(2-Ethylhexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin und das 4,4',4"-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), synonym: 2,4,6-Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin, welches von der BASF Aktiengesellschaft unter der Warenbezeichnung UVINUL® T 150 vertrieben wird.

25

Auch andere UV-Filtersubstanzen beschrieben, welche das Strukturmotiv

$$\begin{array}{c|c}
 & R_1 \\
 & N_1 \\
 & N_2 \\
 & N_3 \\
 & N_4
\end{array}$$
30

aufweisen sind vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung, beispielsweise die in der Europäischen Offenlegungsschrift EP 570 838 A1 beschriebenen s-Triazinderivate, deren chemische Struktur durch die generische Formel

wiedergegeben wird, wobei

R einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylrest, einen  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen, darstellt,

X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe darstellt,

R<sub>1</sub> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe

oder eine Gruppe der Formel

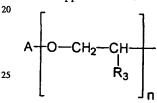
bedeutet, in welcher

A einen verzweigten oder unverzweigten C1-C18-Alkylrest, einen C5-C12-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C1-C4-Alkylgruppen,

R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,

n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,

R<sub>2</sub> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C1-C4-Alkylgruppen, darstellt, wenn X die NH-Gruppe darstellt, und einen verzweigten oder unverzweigten C1-C18-Alkylrest, einen C5-C12-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C1-C4-Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, in welcher

25

A einen verzweigten oder unverzweigten C1-C18-Alkylrest, einen C5-C12-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen,

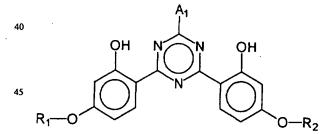
R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,

n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,

wenn X ein Sauerstoffatom darstellt.

Ein Beispiel für solche unsymmetrisch substituierte s-Triazine stellt das Dioctylbutylamidotriazon dar.

Auch andere UV-Filtersubstanzen, deren Einarbeitung in kosmetische oder dermatologische Lichtschutzformulierungen bisher Probleme aufwies, sind bekannt. So werden in der Europäischen Offenlegungsschrift 775 698 Bis-Resorcinyltriazinderivate beschrieben, deren chemische Struktur durch die generische Formel



wiedergegeben wird, wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und A<sub>1</sub> verschiedenste organische Reste repräsentieren.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner das 2,4-Bis-{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl} thoxyphenyl)-1,3,5-triazin Natriumsalz, das 2,4-Bis-{[4-(3-(2-Propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}- $6-(4-methoxyphenyl)-1, 3, 5-triazin, \ das \ 2, 4-Bis-\{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl\}-6-[4-(2-methoxyethyl-car-hydroxy)-2-hydroxy]-phenyl\}-6-[4-(2-methoxyethyl-car-hydroxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-methoxyethyl-car-hydroxy)-2-hydroxy]-6-[4-(2-methoxyethyl-car-hydro$ boxyl)-phenyfamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxypropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-[4-(2-ethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(1-methylpyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-{[4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin und das 2,4-Bis-{[4-(1',1',1',3',5',5',5'-Heptamethylsiloxy-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin.

Ein weiterer vorteilhafter UV-Filter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), welches durch die chemische Strukturformel

gekennzeichnet ist.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner das 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) mit der INCI-Bezeichnung Drometrizole Trisiloxane, welches durch die chemische Strukturformel

20

35

50

65

gekennzeichnet ist.

Die UV-B-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Vorteilhafte öllösliche UV-B-Filtersubstanzen sind z. B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoesäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)-ester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon.

Vorteilhafte wasserlösliche UV-B-Filtersubstanzen sind z. B.:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.

Eine weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Lichtschutzfiltersubstanz ist das Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), welches von BASF unter der Bezeichnung Uvinul® N 539 erhältlich ist und sich durch folgende Struktur auszeichnet:

Es kann auch von erheblichem Vorteil sein, polymergebundene oder polymere UV-Filtersubstanzen in Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung zu verwenden, insbesondere solche, wie sie in der WO-A-92/20690 beschrieben werden.



Ferner kann es gegebenenfalls von Vorteil sein, erfindungsgemäß weitere UV-A- und/oder UV-B-Filter in kosmetische oder dermatologische Zubereitungen einzuarbeiten, beispielsweise bestimmte Salicylsäurederivate wie 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2-Ethylhexylsalicylat (= Octylsalicylat), Homomenthylsalicylat.

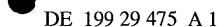
Die Liste der genannten UV-Filter, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstver-

ständlich nicht limitierend sein.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

Beispiele

	1	1 2	2 3	3 4	5	]
Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearai	t E	5 2				1
Cetyldimethiconcopolyol				2	2 5	1
PEG-30 Dipolyhydroxystearat		2	! 4	1 3	3	1
Caprylic/Caprictriglycerid	3	3 5	5	5 5	5	l
Octyldodecanol		†	5	5 5	5	ĺ
Dicaprylylether	4	1	5	5	<u> </u>	l
Dimethicon		2		2	2	ļ
Mineralöl	2		5			
Butylenglycoldicaprylat/caprat	8	6	5	8	5	
C <sub>12-15</sub> Alkylbenzoat	10	6		6	<u></u>	
Vitamen E-Acetat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Octyltriazon	2		2	2		ĺ
Dioctylbutamidotriazon	1	2		4		
Methylbenzylidencampher	2	4		2	4	
Butylmethoxydibenzoylmethan	2		2	2	2	
Octocrylen	<del> </del>	10				
Titandioxid	0,5			-		
Aerosil R972	<del> </del>		0,5			
Bentone 38 ®	0,5	0,25	·	0,1	0,3	
Bentone 27 ®			0,2			
Konservierung	0,5	0,5	0,5		0,5	
				0,0	0,0	
Glycerin	5	5	10	10	5	
MgSO4	1	1	1.	1		
NaCl				,	1	
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	<del> </del>				4	
Natronlauge 45%	-		· ·		1,3	
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	
					uu .00	



#### Patentansprüche

- 1. Kosmetische oder dermatologische W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an mindestens einem modifizierten Schichtsilikat und mindestens einer polaren UV-Filtersubstanz und/oder einer polaren Ölkomponente.
- 2. Verwendung von mindestens einem modifizierten Schichtsilikat zum Erzielen oder Erhöhen der Stabilität von W/O-Emulsionen.
- Verwendung von mindestens einem modifizierten Schichtsilikat zum Erzielen oder Erhöhen der Stabilität von W/O-Emulsionen in Gegenwart von polaren Ölkomponenten und/oder polaren UV-Filtern.
- 4. W/O-Emulsion nach Anspruch 1 oder Verwendung nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion weniger als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 1 Gew.-%, ganz besonders weniger als 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Titandioxide enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.
- 5. W/O-Emulsion nach Anspruch 1 oder Verwendung nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an einem oder mehreren modifizierten Schichtsilikaten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen aus dem Bereich von 0,05 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-% gewählt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.
- 6. W/O-Emulsion nach Anspruch 1 oder Verwendung nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Emulgatoren gewählt werden aus der Gruppe der Monoglycerinester, Diglycerinester, Triglycerinester und/oder Tetraglycerinester der Isostearinsäure und/oder der Hydroxystearinsäure, der Alkylmethiconcopolyole und Alkyl-Dimethiconcopolyole sowie PEG-30-Dipolyhydroxystearat.
- 7. W/O-Emulsion nach Anspruch 1 oder Verwendung nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine UV-Filtersubstanz gewählt wird aus der Gruppe der Triazinderivate, insbesondere aus der Gruppe
  - (1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester),
  - 2,4-Bis-{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin,
  - 2,4-Bis-[{4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin Natriumsalz,
  - $-2,4-Bis-\{[4-(3-(2-Propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl\}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin,$
  - -2,4-Bis- $\{[4-(2-\text{ethyl-hexyloxy})-2-\text{hydroxy}]-\text{phenyl}\}-6-[4-(2-\text{methoxyethyl-carboxyl})-\text{phenylamino}]-1,3,5-triazin,$
  - -2,4-Bis- $[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-[4-(2-ethylcarboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin,$
  - 2,4-Bis-{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(1-methyl-pyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin,
  - 2,4-Bis-{[4-tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin,
  - 2,4-Bis-{[4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin,
  - 2,4-Bis-{[4-(1',1',1',3',5',5',5'-Heptamethylsiloxy-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methox-yphenyl)-1,3,5-triazin.
- 8. W/O-Emulsion nach Anspruch 1 oder Verwendung nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine UV-Filtersubstanz gewählt wird aus der Gruppe
  - Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz,
  - 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze, besonders die entprechenden 10-Sulfato-Verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz.
  - Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst sowie
  - Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.
- 9. W/O-Emulsion nach Anspruch 1 oder Verwendung nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine UV-Filtersubstanz gewählt wird aus der Gruppe der Benzotriazole, insbesondere aus der Gruppe
  - 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-[1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol) und 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol.
- 10. WO-Emulsion nach Anspruch 1 oder Verwendung nach einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich weitere kosmetische oder pharmazeutische Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe enthalten sind.

60

25

30

35

- Leerseite -